

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-040836

(43)Date of publication of application : 13.02.1989

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 62-197144

(71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1987

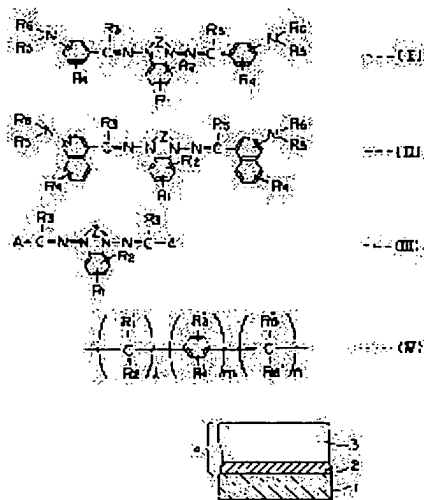
(72)Inventor : FUJIO KATSUNORI
ISHIBASHI SETSUO

(54) PHOTOCONDUCTIVE FILM AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity and durability of a photoconductive film by incorporating a specified hydrazone compound.

CONSTITUTION: The photoconductive film contains at least one of the hydrazone compounds represented by formulae I-III in which Z is a group of formula IV; each of R¹WR⁶ and each of R^{1'}WR^{6'} are each H, alkyl, or the like; A is an aromatic hydrocarbon or aromatic heterocyclic ring; each of (l) and (n) is 0 or ≥1; and (m) is 0 or 5. It is preferred to form said film for the photosensitive layer of an electrophotographic sensitive body, for example, to form the photosensitive layer 4 comprising an electric charge generating layer 2 composed essentially of a charge generating material and a charge transfer layer 3 containing said hydrazone compound as the charge transfer material on a conductive supporting body 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-40836

⑤ Int. Cl.

G 03 G 5/06

識別記号

3 2 8

庁内整理番号

7381-2H

④ 公開 昭和64年(1989)2月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑬ 発明の名称 光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体

⑭ 特 願 昭62-197144

⑮ 出 願 昭62(1987)8月6日

⑯ 発 明 者 藤 尾 克 紀 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

⑯ 発 明 者 石 橋 節 雄 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

⑰ 出 願 人 アルプス電気株式会社 東京都大田区雪谷大塚町1番7号

⑱ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

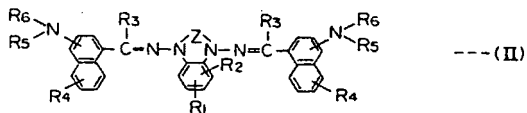
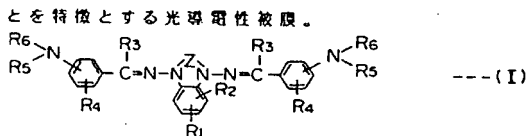
明 細 書

1. 発明の名称

光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体

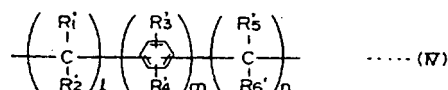
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I) ~ (III) で表わされるヒドラゾン化合物のうち少なくとも一種を含有することを特徴とする光導電性被膜。



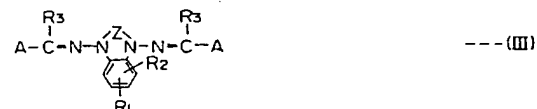
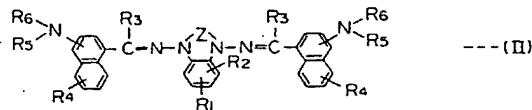
(式中、R₁ ~ R₆ は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル

基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基を表わし、R₁ ~ R₆ は互いに同じでも異なってもよい。R₁ と R₂ は、互いに結合して縮合多環芳香族環を形成してもよい。R₅ と R₆ は、互いに結合してNを含む環を形成してもよい。Z は、次の一般式で示される。



式中、l, n は0または1以上の整数、m は0または5以下の整数を表わし、R'₁ ~ R'₆ は、R₁ ~ R₆ と同様の置換基を表わす。R'₁ ~ R'₆ は互いに同じでも異なってもよい。A は置換基を有してもよい芳香族炭化水素または芳香族複素環基を表わす。)

(2) 導電性支持体の上に、下記一般式 (I) ~ (III) で表わされるヒドラゾン化合物のうち少なくとも一種を含有する光導電性被膜を有する感

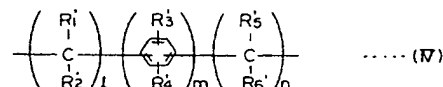


(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は、水素原子、無置換または置換基を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基を表わし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は互いに同じでも異なってもよい。 R_1 と R_2 は、互いに結合して縮合多環芳香族環を形成してもよい。 R_3 と R_6 は、互いに結合して N を含む環を形成してもよい。 Z は、次の一般式で示される。

に、粘性を有するために製造上、取扱い上にも問題があった。

一方、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する電子写真感光体は、製造が比較的容易であること、安価であること、取扱いが容易であること、また、一般にセレン感光体に比べ熱安定性が優れていること、など多くの利点を有するので、近年、注目を集めている。このような有機光導電性化合物としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールが最もよく知られており、これと2,4,7-トリニトロ-9-フレオレノン等のルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する電子写真感光体が既に実用化されている。

また、光導電体の電荷発生機能と、電荷輸送機能とを、それぞれ別個の物質に分担させるようにした積層タイプあるいは分散タイプの機能分離型感光層を有する電子写真感光体が知られており、例えば無定形セレン薄膜からなる電荷発生層と、ポリ-N-ビニルカルバゾールを主成分として含有する電荷輸送層とからなる感光層を有する電子写



式中、 l 、 n は0または1以上の整数、 m は0または5以下の整数を表わし、 $\text{R}'_1 \sim \text{R}'_6$ は、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ と同様の置換基を表わす。 $\text{R}'_1 \sim \text{R}'_6$ は互いに同じでも異なってもよい。 A は置換基を有してもよい芳香族炭化水素または芳香族複素環系を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な有機光導電性化合物を含有する光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体に関する。

(従来技術とその問題点)

電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分として含有する感光層を有するものが広く知られていた。しかし、これらは、熱安定性、耐久性等の特性上必ずしも満足し得るものではなく、さら

に感光体が既に実用化されている。

さらに、上記機能分離型感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質および電荷輸送物質の両方を有機光導電性化合物にする試みもなされている。この場合、電荷発生物質としては、アゾ色素、フタロシアニン色素、アントラキノン色素、ペリレン色素、シアニン色素、チアピリウム色素、スクエアリウム色素などが知られている。また、電荷輸送物質としては、アミン誘導体、オキシゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルメタン誘導体などが知られている。

これらの電荷発生物質および電荷輸送物質は、それ自身被膜形成能を行さない場合には、各種の結着剤中と併用され、それによって被膜が形成されている。そして、導電性支持体上に電荷発生物質を有する層と、電荷輸送物質を有する層とを積層してなる電子写真感光体、あるいは電荷発生物質と電荷輸送物質とを分散させた状態で含有する層を形成してなる電子写真感光体が知られている。

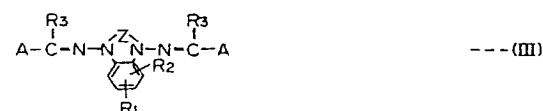
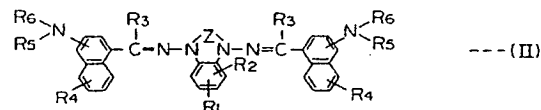
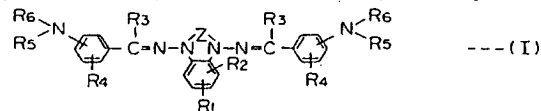
そして、これらのタイプの感光体においては、

多くの有用な電荷発生物質が提案されているが、有用な電荷輸送物質についてはあまり提案されていないのが現状である。

本発明の目的は、新規な電荷輸送物質を採用することにより、高感度で耐久性のある光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

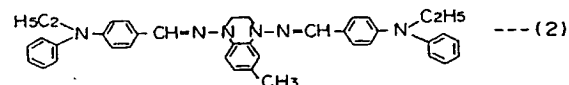
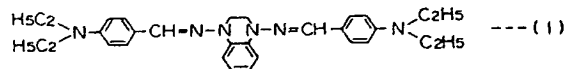
本発明による光導電性被膜は、下記一般式(I)~(III)で表わされるヒドラゾン化合物のうちを少なくとも一種を含むことを特徴とする。



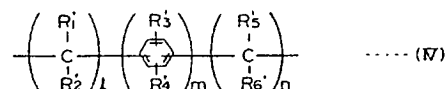
支持体の上に、前記一般式(I)~(III)で表わされるヒドラゾン化合物のうちを少なくとも一種を含む光導電性被膜を有する感光層を設けたことを特徴とする。

これまでに前記一般式(I)~(III)で表わされるヒドラゾン化合物を電子写真用光導電性材料として用いた試みはなく、本発明者は、このヒドラゾン化合物を電子写真用光導電性材料、特に電荷輸送物質として用いることにより、優れた感度を有する電子写真感光体が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、例えば次のようなものが挙げられる。

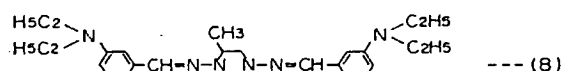
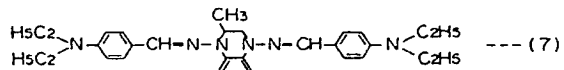
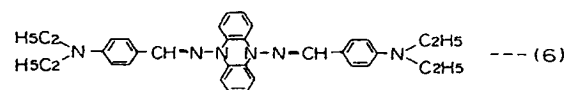
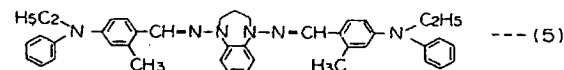
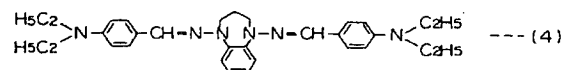
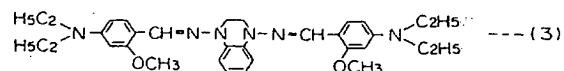


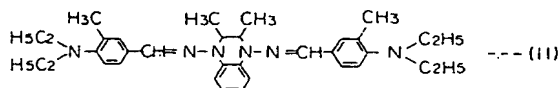
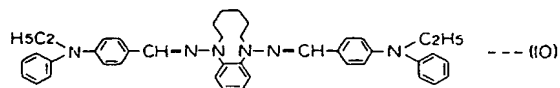
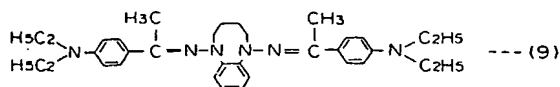
(式中、R₁~R₆は、水素原子、無置換または置換基を有する脂肪族もしくは分岐状のアルキル基、無置換または置換基を有するアリール基、無置換または置換基を有するアラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基を表わし、R₁~R₆は互いに同じでも異なってもよい。R₁とR₂は、互いに結合して縮合多環芳香族環を形成してもよい。R₅とR₆は、互いに結合してNを含む環を形成してもよい。Zは、次の一般式で示される。



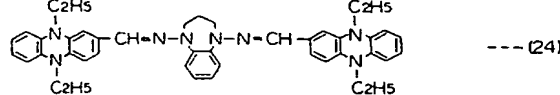
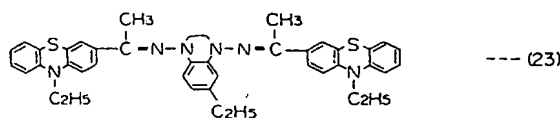
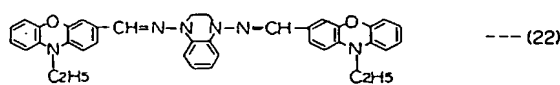
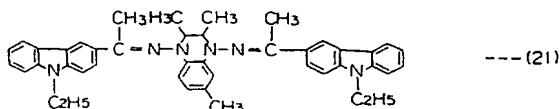
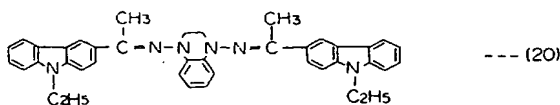
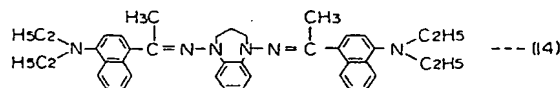
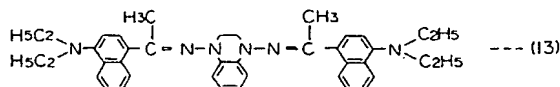
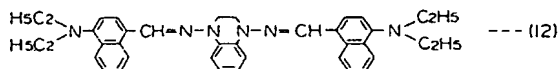
式中、l、m、nは0または1以上の整数、mは0または1以下の整数を表わし、R'₁~R'₆は、R₁~R₆と同様の置換基を表わす。R'₁~R'₆は互いに同じでも異なってもよい。Aは置換基を有してもよい芳香族炭化水素または芳香族複素環基を表わす。)

また、本発明による電子写真感光体は、導電性

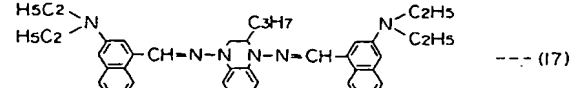
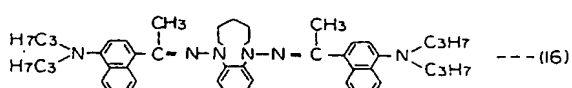
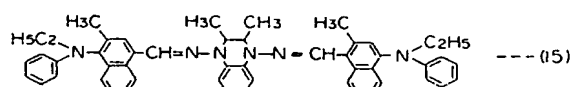




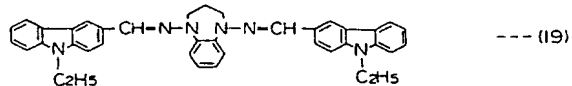
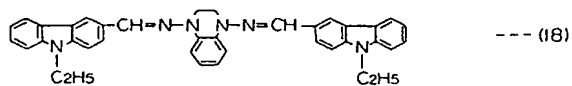
また、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の具体例としては、例えば次のようなものが挙げられる。



前記一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)で示される化合物は、例えば別紙に示すような反応式(Ⅰ)～(Ⅲ)によって合成できる。なお、反応式(Ⅰ)～(Ⅲ)中の記号は、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)中の記号と同じ意味である。これらの化合物の合成は、



さらに、一般式(Ⅲ)で表わされる化合物の具体例としては、例えば次のようなものが挙げられる。



Ber. . . 20, 1190 (1887), J. Am. Chem. Soc. . . 69, 795 (1947), Ber. . . 21, 378 (1888)を参考にして行った。

本発明の電子写真感光体は、前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)で示されるヒドラゾン化合物を電荷輸送物質として用いるもので、例えば次のような構成とすることができる。

第1図または第2図に示すように、導電性支持体1上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層2と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層3との積層体よりなる感光層4を設ける。第1図は電荷発生層2の上に電荷輸送層3を設けた例であり、第2図は電荷輸送層3の上に電荷発生層2を設けた例である。

第3図または第4図に示すように、導電性支持体1上に、上記と同様な感光層4を中間層5を介して設ける。

第5図または第6図に示すように、電荷輸送物質を主成分とする層6中に、微粒子状の電荷発生物質7を分散してなる感光層4を、導電性支持体

1上に直接、あるいは中間層5を介して設ける。

導電性支持体1としては、金属板、あるいは、導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄膜を塗布、蒸着またはラミネートして導電化した紙、プラスチックなどが用いられる。

電荷発生層2は、電荷発生物質をボールミル、ホモミキサー、サンドミル、コロイドミル等によって分散媒中で微粒子状とし、必要に応じて結着剤と混合分散して得られる分散液を塗布するか、または電荷発生物質を溶媒中で結着剤に溶かし込ませて得られる溶液を、浸漬法、スプレー法、スピンナー法などの方法で、塗布することで形成することができる。

この場合、結着剤としては、例えばフェノール樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリペプチド樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリ塩化ビニル樹脂、澱粉類、ポリビニルアルコール、アクリル系共重合体樹脂、メタ

クリル系共重合体樹脂、シリコン樹脂、ポリアクリロニトリル系共重合体樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセタール等が使用できる。

なお、電荷発生層2は、電荷発生物質を真空蒸着などの方法によって薄膜化して形成することもできる。

電荷輸送層3は、電荷輸送物質を上記と同様な結着剤中に分散もしくは溶解して塗布することにより形成できる。

本発明において、電荷発生物質は特に限定されないが、例えばセレンおよびセレン合金、CdS、CdSe、CdSSe、ZnOおよびZnSなどの無機光導電体、金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン顔料、アゾ顔料、バレン顔料、インジゴイド色素、キナクリドン顔料、多環キノロン顔料、シアニン色素、スクアリック色素、インダンスロン顔料、キサンテン色素、例えばポリ-N-ビニルカルバゾールなどの電子供与性物質と例えばトリニトロフルオレノンなどの電子受容性物質から成る電荷移動錯体、ピリリウム

塩色素とポリカーボネート樹脂から形成される共晶錯体、アズレニウム塩色素およびアモルファスシリコン等が用いられる。

なお、導電性支持体1と感光層4との間に配置される中間層5は、バリアー機能と接着機能とを付与するものであり、例えばカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどで形成することができる。

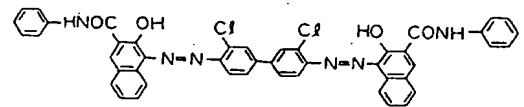
さらに、電荷輸送物質を主成分とする層6中に、微粒子状の電荷発生物質7を分散してなる感光層4は、電荷輸送物質を上記のような結着剤中に分散もしくは溶解し、さらに電荷発生物質を分散させた液を塗布することによって形成することができる。

(発明の実施例)

(実施例1~10)

アゾラール樹脂2重量部をイソプロピルアルコール100重量部で溶かした溶液に、下を示すビスアゾ顔料5重量部をボールミルで粉砕したものを加えて分散させ、塗工液を調製した。そして、塗工液を50 μ mのAlプレート上に、乾燥後の膜厚が0.3 μ mとなるようにドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して電荷発生層を形成した。

(ビスアゾ顔料)



次に具体例に示したヒドラゾン化合物のうち10種類を用い、それぞれ5重量部とビスフェノールAのポリカーボネート5重量部を、モノクロルベンゼン70重量部に溶解し、これを前記電荷発生層の上に、乾燥後の膜厚が20 μ mとなるようにドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して電荷輸送層を形成した。

このようにして得た10種類の電子写真感光体について、静電気帯電試験装置(川口電気製、

第 1 表

EP A-8100型)を用いて、スタチック方式で-6KVでコロナ帯電させ、続いて5秒間暗減衰を観測し、照度15luxの5秒間露光で光減衰を観測して、光電気特性を評価した。こうして測定した初期帯電電位(V_0)、感度(E_1/λ)、残留電位(V_R)の結果を下記第1表に示す。

以下余白

実施例	用いたヒドラン ン化合物(具体 例中の化合物)	V_0 (-V)	感度	V_R (-V)
1	Na(1)	700	○	30
2	"(4)	720	○	20
3	"(6)	750	○	20
4	"(7)	720	○	10
5	"(10)	740	○	10
6	"(11)	710	○	20
7	"(13)	710	△	15
8	"(14)	750	○	20
9	"(19)	720	○	10
10	"(24)	700	×	50

ただし、感度は○良好、△普通、×悪い、を示す。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、一般式(I)～(III)で表わされる新規な有機光導電性化合物を用いることにより、高感度の光導電性を有する光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体を得ることができる。したがって、本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、LEDプリンター、CRTプリンターなどの電子写真応用分野全般に広く適用することができる。

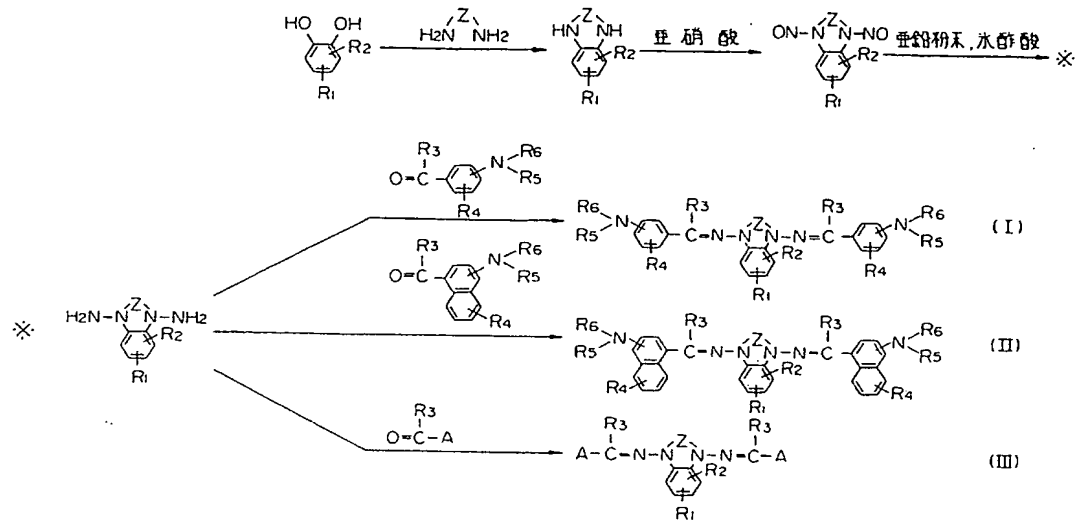
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図、第4図、第5図および第6図は本発明による電子写真感光体の層構成のそれぞれ異なる具体例を示す断面図である。

出願人 アルプス電気株式会社
代表者 片岡勝太郎

明細書の修正

第1表



手続補正書 (方式)

昭和63年2月17日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第197144号

2. 発明の名称

光導電性被膜およびそれを用いた電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒145 東京都大田区雪谷大塚町1番7号

名 称 A09 アルプス電気株式会社

電 話 東京 726-1211 (代表)

代表者 片岡 勝太郎

4. 代 理 人

住 所 〒104 東京都中央区八重洲2丁目1番5号

東京駅前ビル6階

電 話 東京 275-3921 (代表)

氏 名 井野士(5490) 志賀正 武

5. 補正命令の日付

昭和62年10月27日

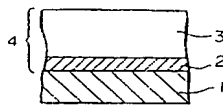
(発送日)

6. 補正の対象

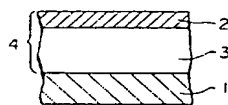
(1) 明 細 書。

7. 補正の内容

第1図



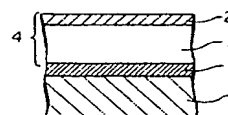
第2図



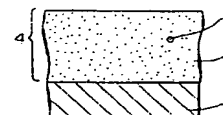
第3図



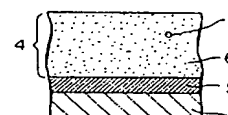
第4図



第5図



第6図



- (1) 明細書の第22頁を削除する。
- (2) 明細書第13頁下から第4行目の「別紙」を「下記第1表」に訂正する。
- (3) 同第14頁第3行目の「行った。」の後ろに、改行して別紙第1表を加入する。
- (4) 同第19頁第6行目および第20頁第1行目の「第1表」を「第2表」に訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.